

Министерство образования и науки Российской Федерации

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«Тамбовский государственный технический университет»

ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ, ЭЛЕМЕНТЫ
КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Конспект лекций

Тамбов

• Издательство ТГТУ •

2006

УДК 535. 338 (0765)
ББК В 36 я 73-5
Б261

Р е ц е н з е н т ы:

Доктор педагогических наук, профессор,
заведующий кафедрой “Теоретическая механика” ТГТУ

Н.Я.Молотков;

К. т. н., профессор кафедры “Гидравлика и теплотехника” ТГТУ

В. И. Ляшков

А в т о р - с о с т а в и т е л ь

В.И.Барсуков

Б261 Физика. Молекулярная физика (газовые законы, элементы классической статистики) : конспект лекций / авт.-сост. В.И.Барсуков. Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. 44 с.

Предлагаемое учебное издание представляет собой конспект лекций по разделу “Молекулярная физика и термодинамика” курса общей физики, читаемого в соответствии с Государственным стандартом для высших технических учебных заведений.

Оно предназначено для студентов первого - второго курсов всех специальностей инженерного профиля дневного и заочного отделений.

УДК 535. 338 (0765)
ББК В 36я 73-5

Тамбовский государственный
технический университет (ТГТУ),
2006

ВВЕДЕНИЕ

1 СТАТИСТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Завершив рассмотрение механики, перейдем к изучению молекулярной физики и термодинамики..

1. Молекулярная физика является, по сути, частью более обширного раздела физики – так называемой статистической физики или статистической механики.

Статистическая физика и термодинамика изучают один и тот же объект – макроскопические системы.

Макроскопические (термодинамические, статистические) системы – материальные объекты, построенные из очень большого числа частиц.

Любое тело конечных размеров или совокупность таких тел образует макроскопическую систему^{*)}.

Частицами, из которых построены макроскопические системы, могут быть элементарные частицы – электроны, протоны, нейтроны, фотоны и т.д. и их образования – ядра, атомы, молекулы.

2. Задача статистической физики и термодинамики – объяснение и предсказание свойств макроскопических систем.

3. Возможны два метода, два подхода к изучаемым системам: статистический и термодинамический.

При статистическом подходе рассматривается микроскопическое строение системы, анализируются свойства и движение отдельных частиц, образующих систему, рассматривается механизм микропроцессов, определяющих то или иное макроскопическое свойство системы. Важной задачей статистического метода является *нахождение средних и наиболее вероятных значений величин*, характеризующих поведение и свойства отдельных частиц, поскольку между этими средними и наиболее вероятными величинами и макроскопическими свойствами систем имеется прямая связь. В основе математического аппарата статистической физики лежит теория вероятностей.

^{*)} Механика (классическая) тоже изучает макроскопические системы. Но механика рассматривает лишь внешние взаимодействия таких систем, движение их как целого, нисколько не интересуясь ни их внутренним строением, ни их свойствами, ни происходящими в них процессами.

При термодинамическом (энергетическом) подходе не рассматривается конкретное строение системы, игнорируется механизм микропроцессов, не вводятся в рассмотрение структурные элементы системы (частицы). Термодинамика интересуется лишь энергетическими характеристиками вещества. Термодинамика изучает способы и формы передачи энергии от одной системы к другой, закономерности превращения одних видов энергии в другие, направление протекающих в природе процессов. В основе этого раздела физики лежат некоторые фундаментальные положения (начала), являющиеся обобщением опыта. Опираясь на эти положения, термодинамика делает выводы о свойствах, которыми должна обладать та или иная система в определенных условиях, об изменении этих свойств, при изменении соответствующих условий. Однако термодинамика ничего не может сказать о скоростях процессов, протекающих в системах: время вообще не входит в ее уравнения.

4. При изучении макроскопических систем обнаруживается, что системы, состоящие из большого числа частиц, обладают такими свойствами, каких нет у отдельных частиц. Так, свойством большого собрания частиц является температура. Этим свойством не обладают отдельные частицы. Говорить о «температуре» одной частицы или небольшого числа частиц совершенно бессмысленно.

Законы движения большой совокупности частиц не сводятся к законам движения отдельных частиц.

Движение коллектива частиц является качественно новой формой движения, подчиняющейся не динамическим, а *статистическим*, вероятностным закономерностям^{*)}.

То, что макроскопические системы обладают свойствами, какими не обладают отдельные частицы, образующие эти системы, является конкретным проявлением закона диалектического материализма о переходе количественных изменений в качественные.

5. *Молекулярная физика* изучает свойства таких макросистем, которые построены из атомов и молекул^{**)} (газообразные, жидкие и твердые тела в обычных физических условиях). Статистический метод в

^{*)} Динамическая закономерность – закономерность, которая позволяет совершенно точно предсказать поведение того или иного объекта;

статистическая закономерность позволяет предсказать лишь вероятность того или иного события.

^{***)} Атомы можно рассматривать как одноатомные молекулы.

применении к молекулярной физике принято называть *молекулярно-кинетическим*.

Молекулярная физика изучает следующие вопросы:

- а) строение газообразных, жидких и твердых тел;
- б) явления и процессы, обусловленные движением и взаимодействием молекул вещества;
- в) явления и процессы в веществе, обусловленные внешними воздействиями;
- г) переход вещества из одного агрегатного состояния в другое;
- д) явления на границах раздела между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях.

Лишь некоторые из этих вопросов будут предметом нашего внимания.

2 ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ МАКРОСКОПИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

1. *Параметры состояния* или свойства макроскопической системы – совокупность физических величин, отличающих одно состояние системы от другого.

Различают внешние и внутренние параметры.

Внешние параметры – параметры, характеризующие внешние условия, в которых находится система. Эти параметры определяются взаимным расположением окружающих систему тел и действующими на нее силовыми полями.

Примеры: объем газа (определяется размерами и формой оболочки, в которую заключен газ); напряженность гравитационного поля (определяется распределением масс, создающих гравитационное поле).

Внутренние параметры – параметры, определяемые числом частиц, образующих систему, их координатами и скоростями. Пример: давление газа (зависит от концентрации молекул и интенсивности их движения).

Внешние и внутренние параметры взаимосвязаны.

2. Свойства макроскопических систем не зависят от предыстории этих систем*).

Например, свойства газа в замкнутом сосуде совершенно не зависят от способов заполнения сосуда: заполнялся ли сосуд через одно

*) Исключения составляют некоторые свойства *твердых*, тел. Так, намагничивание ферромагнетиков зависит от предшествующей намагниченности (магнитный гистерезис).

отверстие или через несколько, быстро или медленно – по прошествии некоторого промежутка времени газ в сосуде придет во вполне определенное состояние, не зависящее от начальных условий.

3. Свойства макроскопических систем являются *функциями состояния*. Функция состояния – это такая характеристика системы, изменение которой при переходе системы в новое состояние не зависит от пути перехода, а однозначно определяется значениями параметров начального и конечного состояний.

4. Состояние макроскопической системы может быть стационарным, равновесным и неравновесным.

Состояние системы называется *стационарным*, если параметры состояния во всех частях системы не изменяются с течением времени, причем эта неизменность параметров поддерживается какими-либо внешними по отношению к системе процессами.

Система находится в стационарном состоянии, если в ней существует установившийся направленный перенос тех или иных физических величин, например, массы, энергии, импульса или частиц вещества, причем этот перенос происходит с конечной и неизменной во времени скоростью. Примеры стационарных состояний: состояние проводника, по которому течет установившийся постоянный ток (стационарное состояние проводника поддерживается постоянно действующей внешней разностью потенциалов); состояние металлического стержня, опущенного одним концом в кипящую воду, другим – в тающий лед (стационарное состояние поддерживается процессами кипения воды и таяния льда).

Состояние макроскопической системы называется *равновесным*, если оно не изменяется с течением времени, причем эта неизменность не обусловлена какими-либо внешними по отношению к системе процессами. Равновесное состояние – это то состояние, к которому система приходит самопроизвольно и, в котором она будет находиться сколь угодно долго, если ее изолировать от внешней среды или поместить в среду с неизменными внешними параметрами. Равновесное состояние – это состояние, при котором в системе отсутствуют направленные потоки частиц, энергии и т.д. Примеры равновесных состояний: состояние насыщенного раствора какой-либо соли; состояние воды и льда при 0°C , помещенных в термостат при 0°C ; состояние газа в закрытом сосуде при неизменной температуре окружающей среды. Заметим, что равновесное состояние макроскопических систем называют также состоянием термодинамического или статистического равновесия.

Состояние системы называется *неравновесным*, если оно изменяется с течением времени. В неравновесном состоянии некоторым параметрам системы нельзя приписать определенного значения. Так, газу в цилиндре с поршнем при быстром движении поршня нельзя приписать определенного значения давления, так как оно оказывается разным в разных частях цилиндра.

Примеры неравновесных систем: ненасыщенный раствор с кристаллами растворяющегося вещества; неравномерно прогретый газ. Неравновесная система, предоставленная самой себе, переходит в равновесное состояние. Переход к равновесному состоянию называется релаксацией, а время τ , необходимое для этого, – временем релаксации. Это время различно для различных систем.

5. Равновесие системы может быть устойчивым и неустойчивым. Равновесие системы называется *устойчивым*, если любое малое возмущение переводит систему в такое состояние, из которого она самопроизвольно возвращается в исходное состояние. Например, если в закрытом сосуде с газом в каком-либо месте создать область повышенного давления, то через некоторое время газ сам, без внешнего вмешательства, придет в состояние, при котором давление во всех точках сосуда будет одинаковым.

Равновесие системы называется *неустойчивым*, если внешнее воздействие переводит систему в такое состояние, из которого она самостоятельно в первоначальное состояние не возвращается.

6. Любое изменение состояния системы называется *процессом*. Всякий процесс связан с нарушением равновесности системы. Чем быстрее протекает процесс, тем сильнее отклонена система от равновесного состояния, и наоборот - чем медленнее идет процесс, тем ближе состояние системы к равновесному. В пределе, когда процесс протекает бесконечно медленно, все параметры в любой момент времени имеют вполне определенное значение и состояние системы в любое мгновение будет равновесным.

Процесс, состоящий из непрерывной бесконечной последовательности равновесных состояний, называется *равновесным или квазистатическим*.

Процесс, представляющий собой непрерывную последовательность неравновесных состояний, называется *неравновесным*.

Равновесный процесс – абстракция. Все реальные процессы развиваются неравновесно. Необходимо поэтому установить практический критерий равновесности или неравновесности процессов. Таким критерием может служить быстрота изменения того или иного пара-

метра в ходе процесса. Если средняя скорость изменения параметра p в данном процессе $\left(\frac{\Delta p}{\Delta t}\right)$ много меньше средней скорости изменения его при релаксации $\left(\frac{\Delta p}{\tau}\right)$, – процесс можно считать равновесным:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} \ll \frac{\Delta p}{\tau}.$$

Понятия равновесного состояния и равновесного процесса – важнейшие в статистической физике и термодинамике. Все соотношения, характеризующие состояния систем, и все уравнения, описывающие происходящие в них процессы, будут относиться только к равновесным состояниям и только к равновесным процессам (за исключением явлений переноса).

ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО

3 ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ - ПРОСТЕЙШАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА. ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ДЛЯ ДАВЛЕНИЯ ГАЗА

Любая реальная макроскопическая система – очень сложный объект. Естественно поэтому начать рассмотрение статистических закономерностей с самой простой системы. Такой системой является так называемый идеальный газ.

1. Идеальный газ – статистическая система, частицы которой взаимодействуют друг с другом только во время столкновений, причем суммарный собственный объем этих частиц мал по сравнению с объемом пространства, в котором система находится.

Как видно из определения, в идеальном газе *взаимодействие* между частицами *на расстоянии отсутствует* (это значит, что силы взаимодействия между частицами – короткодействующие); в промежутках *между столкновениями частицы движутся свободно* – равномерно и прямолинейно; *время свободного движения неизмеримо больше времени взаимодействия.*

Предполагается также, что *столкновения* частиц друг с другом и с молекулами стенок сосуда, в котором находится газ, *подчиняются*

законам абсолютно упругого столкновения и что полностью отсутствует упорядоченное движение частиц.

Идеальный газ – абстракция. Реальным приближением к этой простейшей системе являются газы при не очень высоких давлениях и при не слишком низких температурах.

В молекулярной физике мы рассмотрим свойства атомарного и молекулярного идеального газа (частицы – соответственно атомы и молекулы). В последующем нам придется иметь дело с электронным идеальным газом, частицами которого являются свободные электроны, с фотонным газом, частицами которого являются кванты электромагнитного излучения.

2. Так как параметры состояния любой макроскопической системы взаимосвязаны, то равновесное состояние системы, будет однозначно определено заданием ограниченного числа таких параметров.

Основными параметрами, определяющими состояние, являются давление, температура и удельный (или молярный) объем.

3. Давлением называется скалярная физическая величина, характеризующая распределение силы по поверхности, на которую она действует, и численно равная силе, действующей на единичную площадку в направлении, перпендикулярном к площадке

При равномерном распределении силы по плоской поверхности S давление равно:

$$p = \frac{F \cos \alpha}{S} = \frac{F_n}{S} ; \quad (3.1)$$

при неравномерном:

$$p = \frac{dF \cos \alpha}{dS} = \frac{dF_n}{dS} , \quad (3.2)$$

где α - угол между направлением силы и направлением нормали к поверхности (рис.1).

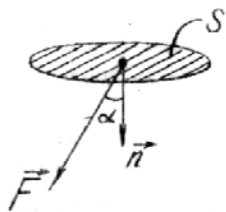


Рис.1

В системе СИ давление измеряется в ньютонах на квадратный метр (H/m^2). Распространены внесистемные единицы давления: техническая атмосфера ($ат$), физическая атмосфера ($атм$), равная давлению столба ртути высотой 760

мм; миллиметр ртутного столба (мм. рт. ст.); бар.

$$1 \text{ ат} = 1 \text{ кг} / \text{см}^2 = 0,98 \cdot 10^5 \text{ н} / \text{м}^2;$$

$$1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ н} / \text{м}^2$$

$$1 \text{ мм рт.ст.} = 133 \text{ н} / \text{м}^2;$$

$$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ н} / \text{м}^2.$$

4. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса) устанавливает связь между давлением идеального газа в равновесном состоянии и средней кинетической энергией одной молекулы.

5. Чтобы найти давление газа, нужно подсчитать импульс, передаваемый всеми молекулами газа единице поверхности стенки за единицу времени. Действительно, давление равно

$$p = \frac{F}{S}, \quad (3.3)$$

где F – нормальная к стенке средняя сила, действующая на стенку со стороны молекул; S – площадь стенки.

По третьему закону Ньютона такая же сила F действует в среднем на ударяющиеся о стенку молекулы. Эта сила вызовет изменение суммарного импульса ударяющихся молекул. По второму закону Ньютона

$$\Delta K = F \Delta t, \quad (3.4)$$

где ΔK – изменение импульса сталкивающихся со стенкой молекул за время наблюдения Δt , численно равно импульсу, получаемому стенкой за это время. Подставив F из (3.4) в (3.3), получим:

$$p = \frac{\Delta K}{S \Delta t}. \quad (3.5)$$

Будем считать для простоты, что стенка S плоская и что все молекулы обладают одной и той же скоростью v . Предположим также, что молекулы движутся только вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений (точный расчет показывает, что это предположение не влияет на конечный результат).

Пусть одно из этих трех направлений перпендикулярно к стенке S , тогда по направлению “к стенке” будет двигаться $1/6$ часть всех молекул (другая $1/6$ молекул будет двигаться “от стенки”, остальные $2/3$ - вдоль двух других направлений).

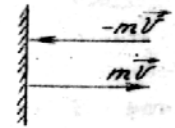


Рис.2

Каждая молекула, столкнувшаяся со стенкой, “отражается” от нее упруго – без потери скорости. Следовательно, приращение импульса одной молекулы равно (рис.2):

$$m\vec{v} - (-m\vec{v}) = 2m\vec{v}.$$

За время Δt со стенкой столкнутся молекулы, находящиеся в начальный момент времени в объеме $Sv\Delta t$ (рис.3) и движущиеся “к стенке”.

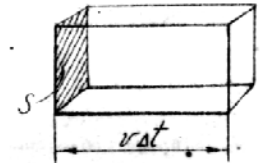


Рис.3

Таких молекул $1/6nSv\Delta t$, где n – концентрация молекул*).

Изменение импульса всех столкнувшихся со стенкой молекул равно:

$$\Delta K = 2mv \frac{1}{6} nSv\Delta t = \frac{1}{3} mv^2 nS\Delta t. \quad (3.6)$$

Подставив полученное выражение для ΔK в (56.5), найдем p :

$$p = \frac{1}{3} nmv^2 \quad (3.7)$$

Величина $mv^2 = 2E_{\text{пост}}$ есть удвоенная кинетическая энергия поступательного движения одной молекулы. Следовательно,

$$p = \frac{2}{3} nE_{\text{пост}}. \quad (3.8)$$

*) На первый взгляд может показаться, что не все эти молекулы достигнут стенки, так как некоторые из них испытают столкновения с другими молекулами и “собьются с пути”. В действительности эти столкновения не сказываются на окончательном результате, так как уход части молекул из потока, движущегося “к стенке”, в другие потоки компенсируется приходом в этот поток такого же количества молекул из других потоков, в противном случае нарушалась бы хаотичность движения молекул

Теперь необходимо учесть, что молекулы как-то распределены по скоростям. Можно доказать, что распределение молекул по скоростям будет со всей строгостью учтено, если в формулах (3.7) и (3.8) под v^2 понимать $\overline{v^2}$ (средний квадрат скорости), а под $E_{\text{пост}} - \overline{E}_{\text{пост}}$ (средняя кинетическая энергия поступательного движения). Таким образом,

$$p = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} = \frac{2}{3} n \overline{E}_{\text{пост}} \quad (3.9)$$

Мы получили *основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа*. Давление идеального газа численно равно 2/3 средней энергии поступательного движения молекул, заключенных в единице объема.

6. Важнейшим параметром термодинамического состояния является *температура*.

По определению, *температура – скалярная физическая величина, характеризующая интенсивность хаотического движения частиц системы и пропорциональная средней кинетической энергии поступательного движения одной частицы*:

$$T = \alpha \overline{E}_{\text{пост}} \quad (3.10)$$

где α - размерный коэффициент пропорциональности. В выражении (3.10) приведено определение *абсолютной* температуры. За начало отсчета абсолютной температуры – *абсолютный нуль* – принята такая температура, при которой прекращается хаотическое поступательное движение частиц системы: $T = 0$, если $\overline{E}_{\text{пост}} = 0$.

Абсолютная температура измеряется в градусах Кельвина ($^{\circ}K$)*.

Абсолютная температура ($T^{\circ}K$) связана с температурой по шкале Цельсия ($t^{\circ}C$) соотношением:

$$T^{\circ}K = t^{\circ}C + 273,16^{\circ}.$$

*) В честь знаменитого английского физика Вильяма Томсона (Кельвина)

Из соображений дальнейших удобств коэффициент пропорциональности α представим в виде:

$$\alpha = \frac{2}{3k},$$

где k - новая универсальная постоянная, называемая *постоянной Больцмана*. Если энергию измерять в джоулях, температуру – в градусах Кельвина, то единицей k будет $\frac{\text{Дж}}{\text{град}}$. Численное значение k в

этих единицах равно: $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град}$

Учитывая введенное обозначение, соотношение (3.10) можно переписать:

$$T = \frac{2\bar{E}_{\text{пост}}}{3k}, \quad (3.11)$$

откуда

$$\bar{E}_{\text{пост}} = \frac{3}{2}kT. \quad (3.12)$$

4 УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА. ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ КАК СЛЕДСТВИЕ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

1. Уравнение состояния идеального газа – формула, связывающая параметры состояния газа:

$$f(p, V, T) = 0.$$

Чтобы найти это уравнение, подставим выражение для $\bar{E}_{\text{пост}}$ по

$$(3.12) \text{ в } (3.9) \quad p = \frac{2}{3}n \cdot \frac{3}{2}kT = nkT \quad (4.1)$$

и выразим концентрацию n через общее число молекул N и объем газа V :

$$p = \frac{N}{V} kT.$$

После приведения к общему знаменателю получим:

$$pV = NkT. \quad (4.2)$$

2. Воспользуемся уравнением состояния (4.2) для теоретического обоснования известных газовых законов Бойля-Мариотта, Гей-Люссака, Шарля, описывающих равновесные изопроцессы в идеальном газе, а также законы Дальтона и Авогадро.

Изопроцесс – это равновесный процесс, при котором один из параметров состояния не изменяется. Различают изотермический ($T = const$), изобарический ($p = const$), изохорический ($V = const$) и др. изопроцессы.

Сформулируем главные законы, предполагая, что N (число молекул газа) = $const$.

3. Изотермический процесс подчиняется закону *Бойля-Мариотта*.

$$T = const, \quad N = const.$$

Для двух состояний:

$$p_1 V_1 = NkT, \quad p_2 V_2 = NkT.$$

Правые части этих уравнений одинаковы. Следовательно,

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \text{или} \quad pV = const. \quad (4.3)$$

Если масса и температура идеального газа не изменяются, то произведение давления газа на соответствующий объем есть величина постоянная.

Графическое изображение уравнения состояния называют *диаграммой состояния*. В случае изопроцессов диаграммы состояния изображаются двумерными (плоскими) кривыми и называются соответственно изотермами, изобарами и изохорами.

Изотермы, соответствующие двум разным температурам, приведены на рис .4

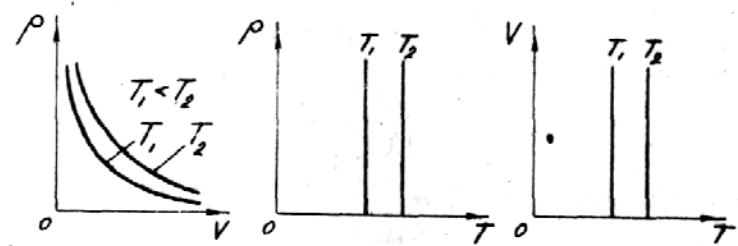


Рис.4

4. Изобарический процесс описывается законом Гей-Люссака.
 $p = const, \quad N = const.$

Для двух состояний:

$$pV_1 = NkT_1, \quad pV_2 = NkT_2.$$

Разделив первое уравнение на второе, получим:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}, \quad \text{кратко:} \quad \frac{V}{T} = const. \quad (4.4)$$

Если в ходе процесса давление и масса газа не изменяются, то отношение объема газа к соответствующей абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изобары, соответствующие двум разным давлениям, приведены на рис.5.

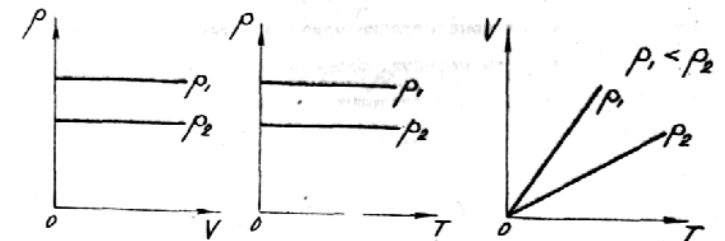


Рис.5

5. Изохорический процесс описывается законом Шарля.
 $V = const, \quad N = const.$

Для двух состояний:

$$p_1 V = NkT_1,$$

$$p_2 V = NkT_2.$$

Из этих уравнений следует, что

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{или} \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}, \quad \text{кратко:} \quad \frac{p}{T} = \text{const} \quad (4.5)$$

Если в ходе процесса объем и масса газа не изменяются, то отношение давления газа к соответствующей абсолютной температуре есть величина постоянная.

Изохоры, соответствующие двум разным объемам, приведены на рис.6.

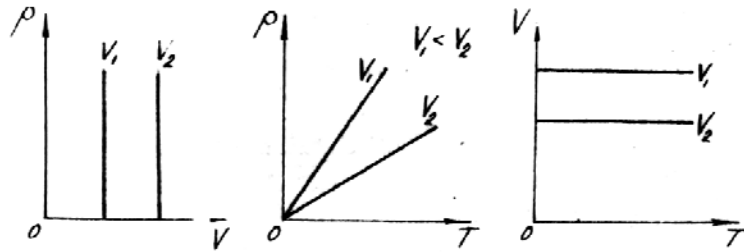


Рис.6

6. Как показывает формула (4.1), давление идеального газа зависит только от концентрации молекул и температуры газа, но не зависит от массы молекул. Следовательно, в случае механической смеси газов, не вступающих в химические реакции, давление также определяется формулой: $p = nkT$.

Если концентрации компонент смеси равны соответственно n_1, n_2, \dots, n_n , то, очевидно, число молекул в единице объема смеси равно:

$$n = n_1 + n_2 + \dots + n_n$$

Подставив выражение для n в формулу для давления, получим:

$$\begin{aligned} p &= (n_1 + n_2 + \dots + n_n)kT = n_1kT + n_2kT + \dots + n_nkT = \\ &= p_1 + p_2 + \dots + p_n. \end{aligned} \quad (4.6)$$

Давления p_1, p_2, \dots, p_n называются парциальными.

Парциальное давление – это давление, которое создавал бы данный газ, если бы он один заполнял тот сосуд, в котором находится смесь (разумеется, в том же количестве, в каком он содержится в смеси). Соотношение (4.6) показывает, что *давление смеси идеальных газов равно сумме парциальных давлений газов*, образующих смесь. Это и есть *закон Дальтона*.

7. Из основного уравнения молекулярно-кинетической теории следует закон кратных отношений (закон Авогадро): *в равных объемах разнородных газов при одинаковых условиях (одинаковой температуре и давлении) содержится одинаковое число молекул*. Пусть

$$p_1 V_1 = N_1 k T_1 \text{ – для одного газа; } p_2 V_2 = N_2 k T_2 \text{ – для другого газа.}$$

Если $V_1 = V_2, T_1 = T_2, p_1 = p_2$, то и $N_1 = N_2$.

Если $V_1 = a V_2, T_1 = T_2, p_1 = p_2$, то и $N_1 = a N_2$.

8. Число молекул (атомов), содержащихся в одном моле разных веществ, одинаково. Это число называется *числом Авогадро*.

$$\text{Оно равно } N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Уравнение состояния для одного моля идеального газа:

$$p V_0 = N_A k T.$$

Символом V_0 будем обозначать молярный объем. Величина $N_A k$ – новая константа. Обозначим ее R и назовем *универсальной газовой постоянной*. Тогда

$$p V_0 = R T. \quad (4.7)$$

Универсальную газовую постоянную можно определить опытным путем. Численное значение R равно:

$$R = 8,31 \text{ Дж/град} \cdot \text{ моль}.$$

Уравнение состояния (4.7) называется *уравнением Клапейрона*. Умножив левую и правую части уравнения (4.7) на число молей, получим уравнение состояния для произвольной массы газа – *уравнение Менделеева - Клапейрона*. Число молей равно отношению массы газа

$$m \text{ к массе одного моля } M : \quad \nu = \frac{m}{M}.$$

Произведение $V_0 \nu = V$ есть полный объем газа.

Таким образом, уравнение Менделеева-Клапейрона имеет вид:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad (4.8)$$

ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИКИ МАКСВЕЛЛА – БОЛЬЦМАНА

5 НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ ТЕОРИИ ВЕРОЯТНОСТЕЙ. СЛУЧАЙНЫЕ СОБЫТИЯ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ ЗАКОН

1. Физические системы могут находиться в различных состояниях, образующих дискретную или непрерывную последовательность.

Примеры.

1) Бросание монеты. Два дискретных состояния – вверх “гербом”, вверх “решкой”.

2) Бросание игральной кости – кубика с пронумерованными гранями. Шесть дискретных состояний – вверх гранями 1, 2, 3, 4, 5, 6.

3) Шахматная игра. Дискретный ряд огромного, но конечного числа состояний.

4) Охлаждение макроскопического тела. Непрерывная последовательность бесконечного числа состояний.

2. Различные состояния системы осуществляются с различной *вероятностью*.

Математической вероятностью w_i данного состояния системы называется предел отношения времени нахождения системы в этом состоянии (t_i) к общему времени наблюдения (T) при стремлении последнего к бесконечности:

$$w_i = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T}. \quad (5.1)$$

Утверждение, что система находится в i -м состоянии, равносильно утверждению, что некоторая физическая величина X , являющаяся однозначной функцией состояния, принимает значение x_i , и, наоборот,

если эта величина принимает значение x_i , то система находится в i -м состоянии.

Это утверждение позволяет временное определение вероятности (5.1) заменить определением через число измерений величины X . Если N – полное число измерений величины x , N_i – число измерений, при которых эта величина принимает значение x_i , то вероятность того, что величина X имеет значение x_i , равна

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (5.2)$$

Вероятность можно определить также как предел отношения числа благоприятных событий (N_i) к полному числу событий (N) при неограниченном возрастании числа последних:

$$w_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N}. \quad (5.3)$$

3. Определения вероятностей (5.1) – (5.3) даны для состояний и событий, образующих дискретную последовательность.

Если состояние системы изменяется непрерывно, не имеет смысла говорить о вероятности того или иного состояния, о вероятности того или иного значения переменной величины X (эти вероятности равны нулю).

Имеет смысл говорить о вероятности того, что величина x имеет значения, лежащие в интервале от x до $x + dx$. Эта вероятность

равна
$$dw = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Delta t_i}{T} \quad (5.4)$$

или, что, то же самое,

$$dw = \frac{dN}{N}, \quad (5.5)$$

где Δt_i – время, в течение которого значения величины X не выйдут за пределы интервала от x до $x + dx$;

dN – число измерений из общего числа N , при которых величина X имеет значения, лежащие в интервале от X до $X + dx$.

Вероятности (5.4) – (5.5) зависят от того, в окрестности какого значения величины X выбран интервал dx , т.е.

$$dw = f(x)dx, \quad (5.6)$$

где $f(x)$ – коэффициент пропорциональности, называемый плотностью вероятности или функцией распределения вероятностей.

Плотность вероятности – вероятность того, что величина X имеет значения, лежащие в единичном интервале значений в окрестности значения X .

4. Вероятность может принимать значения от 1 до 0. Так, вероятность “выхода” “герба” при бросании монеты равна $1/2$, вероятность выпадения грани “3” при бросании игральной кости равна $1/6$. Вероятность *достоверного* события равна единице, вероятность *абсолютно невозможного* события – нулю.

5. Примем без доказательства две важные теоремы теории вероятностей – теорему сложения и теорему умножения вероятностей.

Вероятность нахождения одной и той же системы в одном из двух взаимоисключающих состояний равна сумме вероятностей нахождения системы в каждом из этих состояний:

$$W_{i+k} = W_i + W_k. \quad (5.7)$$

ПРИМЕР. Вероятность того, что при бросании игральной кости выпадет одна из граней 1 или 5 (любая), равна сумме вероятностей выпадения каждой из граней, т.е. $1/6 + 1/6 = 1/3$.

Если две системы являются независимыми, то вероятность одновременного пребывания одной системы в i -состоянии, а другой в k -состоянии равна произведению вероятностей нахождения систем в этих состояниях:

$$W_{ik} = W_i W_k. \quad (5.8)$$

ПРИМЕР. Вероятность того, что при бросании двух игральных костей одновременно выпадут грани „1” обеих костей, равна

$$1/6 \cdot 1/6 = 1/36.$$

6. Из теорем сложения и умножения вероятностей вытекает ряд следствий.

Сумма вероятностей всех возможных состояний системы равна единице. Это следует из очевидного факта, что система непременно должна находиться в одном из возможных состояний.

Для дискретной последовательности состояний:

$$\sum_{i=1}^n w_i = \sum_{i=1}^n \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n t_i}{T} = 1, \quad (5.9)$$

так как, по определению, $T = \sum_{i=1}^n t_i$.

В случае непрерывной последовательности состояний:

$$\int dw = \int f(x) dx = 1. \quad (5.10)$$

Условия (5.9) – (5.10) называются условиями нормирования вероятностей.

7. Если переменная величина X принимает N_1 раз значение x_1 , N_2 раз значение x_2 и т. д., то арифметическим средним этой величины называется отношение суммы всех этих значений к полному их числу (N), т.е.

$$\frac{x_1 N_1 + x_2 N_2 + \dots + x_n N_n}{N} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i N_i}{N}, \quad (5.11)$$

где $N = N_1 + N_2 + \dots + N_n$.

8. Статистическим средним величины X называется предел ее арифметического среднего:

$$\bar{x} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^{\infty} x_i N_i}{N} =$$

$$= \sum_{i=1}^{\infty} \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{x_i N_i}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \sum_{i=1}^{\infty} x_i w_i. \quad (5.12)$$

Таким образом, статистическое среднее переменной величины X равно сумме произведений всех значений этой величины на вероятность того, что она принимает данное значение.

Если переменная величина X непрерывна, то ее статистическое среднее вычисляется по формуле:

$$\bar{x} = \frac{\int_0^{\infty} x dN}{N} = \int_0^{\infty} x dw. \quad (5.13)$$

В дальнейшем всюду, говоря о среднем значении той или иной величины, мы будем иметь в виду статистическое среднее, но слово “статистическое” будем опускать.

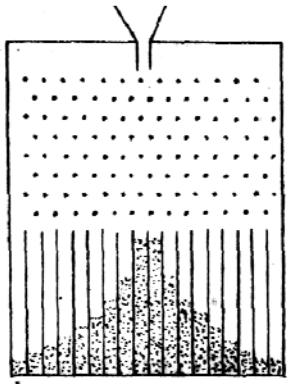


Рис.7

9. Между случайными событиями и статистическим законом существует связь. Наглядное представление об этой связи дают опыты с *доской Гальтона*. Прибор представляет собой широкую доску, в верхней части которой в шахматном порядке набиты гвоздики, а в нижней сделаны узкие вертикальные ячейки (рис.7). Спереди прибор закрыт стеклом. Сверху в прибор вставлена воронка.

Опыт 1. Бросим в воронку какую-нибудь крупинку, зерно риса, например. Можно ли заранее предсказать, в какую ячейку попадет эта крупинка? Нет, нельзя. Такого

закона не существует. Движение крупинки, столкновение ее с тем или иным гвоздиком, попадание в ту или иную ячейку – события случайные.

Опыт 2. Будем сыпать крупинки в воронку струей. Крупинки распределяются по ячейкам неравномерно: больше всего их окажется в средней ячейке, в боковых ячейках их будет тем меньше, чем дальше отстоят ячейки от середины.

Опыт 3. Пронумеруем все крупинки и запишем номера крупинок, попавших в каждую из ячеек, затем перемешаем крупинки и снова высыплем в воронку. Крупинки, вновь попавшие в каждую из ячеек,

будут другими, но число их в каждой ячейке будет почти таким же, как и в опыте 2.

Опыт 4. Будем много раз бросать в прибор одну и ту же крупинку, всякий раз замечая, в какую из ячеек она попадет.

Результат: наибольшее число раз крупинка попадет в среднюю ячейку. Если из N бросаний крупинка N_1 раз попадает в 1-ю ячейку, N_2 раз - во вторую и т. д., то отношения $\frac{N_1}{N}$, $\frac{N_2}{N}$, будут близки к вероятностям попадания крупинки в ячейки 1, 2, .

Итак, опыт показывает, что количественное распределение крупинок по ячейкам или, что то же самое, вероятность попадания данной крупинки в отдельные ячейки подчиняется определенному статистическому закону.

Графически этот закон распределения изобразится ломаной ступенчатой линией (рис.8).

Чем уже ячейки, тем глаже кривая распределения. В пределе она будет иметь колоколообразную форму (кривая Гаусса, на рис. 8 – пунктирная кривая).



Рис.8

6 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО СКОРОСТЯМ И ЭНЕРГИЯМ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МАКСВЕЛЛА)

1. Основы классической статистики^{*)} заложены Д. К. Максвеллом (Англия), Л. Больцманом (Германия), В. У. Гиббсом (США) во второй половине XIX столетия. Статистика дает ответ на два основных вопроса: а) как распределены частицы макроскопических систем по координатам, скоростям, импульсам, энергиям и т.д.; б) как свойства таких систем связаны в условиях статистического равновесия с микрохарактеристиками отдельных частиц.

2. В основе классической статистики лежат следующие положения:

^{*)} Помимо классической статистики существуют статистики *квантовые* (статистики Ферми - Дирака и Бозе - Эйнштейна)

а) частицы, образующие макроскопические системы, различимы, их можно “метить”, нумеровать;

б) физические характеристики частиц (скорость, импульс, энергия и т.д.) могут изменяться непрерывно, могут принимать любые значения;

в) в тождественных состояниях может находиться неограниченно большое число частиц;

г) скорости частиц могут быть сколь угодно большими (предположение, недопустимое с точки зрения теории относительности).

3. В идеальном газе в условиях равновесия господствует *молекулярный хаос*, обусловленный взаимодействием молекул при их столкновениях друг с другом и с молекулами стенок сосуда.

В равновесном состоянии в газе устанавливается равномерное распределение молекул в пространстве (при условии, если отсутствуют внешние силовые поля), равномерное распределение скоростей и импульсов *по направлениям* и статистическое распределение скоростей и импульсов *по величине*.

4. Рассмотрим закон распределения молекул идеального газа по скоростям.

В процессе столкновений одни молекулы получают энергию, другие, наоборот, теряют её. В результате в газе появляются молекулы “медленные” и “быстрые”, молекулы со “средними” скоростями.

Из предположения о полной беспорядочности молекулярного движения следует, что скорости молекул идеального газа могут принимать *любые* значения в пределах от 0 до v_{\max} . Это означает, что функция распределения молекул по скоростям должна быть *непрерывной*.

Так как число возможных значений скорости в интервале 0 - v_{\max} бесконечно велико, а число молекул в любом реальном количестве газа конечно, то, очевидно, бессмысленно говорить о числе молекул, обладающих точно заданной скоростью, например 425,1234567890 м/сек. Может случиться, что вообще ни одна молекула не обладает такой скоростью. Разумно поставить вопрос о числе молекул, обладающих скоростями, близкими к заданной, или о вероятности того, что данная молекула имеет скорость, лежащую в определенном интервале скоростей.

5. Пусть dn_v – число молекул в единице объема газа, скорости, которых лежат в интервале от v до $v + dv$; n – концентрация молекул газа. Отношение $\frac{dn_v}{ndv}$ зависит от того, в окрестности какой ско-

рости v взят интервал dv , так как возможные значения v не равновероятны. Это отношение, характеризующее распределение молекул по скоростям, называется *функцией распределения Максвелла* (функцией распределения вероятностей):

$$\frac{dn_v}{ndv} = f(v). \quad (6.1)$$

Функция Максвелла показывает, какова вероятность того, что скорость данной молекулы имеет значение, заключенное в единичном интервале скоростей в окрестности данной скорости v , или каково относительное число молекул, скорости которых заключены в этом интервале.

Величина $\frac{dn_v}{ndv} = f(v)$ есть вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в интервале от v до $v + dv$, или относительное число молекул, скорости которых заключены в этом интервале.

Величина $dn_v = nf(v)dv$ есть абсолютное число молекул в единице объема газа, скорости, которых лежат в интервале от v до $v + dv$.

Интеграл $\int_0^{\infty} f(v)dv$ есть вероятность того, что скорость данной

молекулы имеет значение, лежащее в интервале “ $0 - \infty$ ”^{*)}. Ясно, что эта вероятность равна единице, так как молекула непременно обладает какой-то скоростью:

$$\int_0^{\infty} f(v)dv = 1. \quad (6.2)$$

Условие (6.2) есть условие нормирования функции распределения.

6. Функция распределения молекул идеального газа по скоростям была найдена теоретически Максвеллом в 1859 г. Она имеет вид:

$$f(v) = Ae^{-\frac{mv^2}{2kT}}, \quad (6.3)$$

^{*)} Здесь фактически *конечный* предел скоростей заменен на бесконечный, так как v_{\max} неизвестно. Можно показать, однако, что эта замена вносит исчезающе малую ошибку

где m - масса молекулы; T - абсолютная температура газа; v - заданная скорость; A - константа, не зависящая от скорости.

Вычисления дают для A значение

$$A = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Таким образом,

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2. \quad (6.4)$$

Как видно из формулы (6.4), функция распределения Максвелла зависит от температуры газа и массы его молекул, но не зависит от объема и давления.

7. Исследуем поведение функции распределения.

При $v = 0$ и $v = \infty$ функция распределения равна нулю (при $v = 0$ $f(v)$ обращается в нуль из-за множителя v^2 , при $v = \infty$ - из-за множителя $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$). Таким образом, очень малые и очень большие скорости маловероятны.

При некотором значении скорости функция распределения проходит через максимум. Скорость, соответствующая максимуму функции распределения, называется *наиболее вероятной*. Эту скорость не трудно рассчитать: для этого следует продифференцировать $f(v)$ по v и приравнять найденную производную нулю:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f(v)}{\partial v} &= A \left[e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{mv}{kT} \right) v^2 + e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 2v \right] = \\ &= A e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v \left(2 - \frac{mv}{kT} \right) = 0 \end{aligned}$$

Из четырех сомножителей нулю может быть равен только последний

$$2 - \frac{mv}{kT} = 0.$$

Отсюда находим:

$$v_g = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \quad (6.5)$$

Подставив v_g в выражение для $f(v)$, найдем максимальное значение функции распределения при данной температуре:

$$f(v_g) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m2kT}{2kTm}} \frac{2kT}{m} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}. \quad (6.6)$$

8. График функции распределения для некоторой температуры $T \neq 0$ приведен на рис.9. Узкая заштрихованная полоска на этом рисунке изображает долю молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей dv , взятом в окрестности v (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в этом интервале):

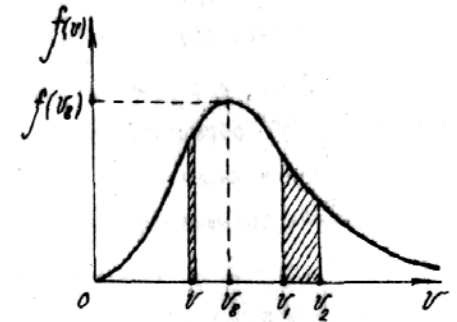


Рис.9

$$\frac{dn_v}{n} = f(v) dv,$$

Площадь широкой полосы изображает относительное число молекул, скорости которых находятся в интервале от v_1 до v_2 (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в этом интервале):

$$\frac{\Delta n}{n} = \int_{v_1}^{v_2} f(v) dv$$

Вся площадь под кривой распределения определяет полное относительное число молекул (вероятность того, что скорость данной молекулы лежит в интервале от 0 до ∞). Очевидно, эта площадь равна единице.

9. Обратим внимание на то, что кривая распределения асимметрична: ее нисходящая ветвь более пологая. Площадь под кривой, лежащая правее максимума, больше площади, лежащей левее его. Значит, число молекул, скорости которых больше наиболее вероятной, превышает число молекул, скорости которых меньше v_g .

10. При повышении температуры максимум кривой распределения смещается в область больших скоростей, при этом “высота” максимума понижается (это видно из формул (6.5) – (6.6)). Площадь же под кривой по-прежнему равна единице.

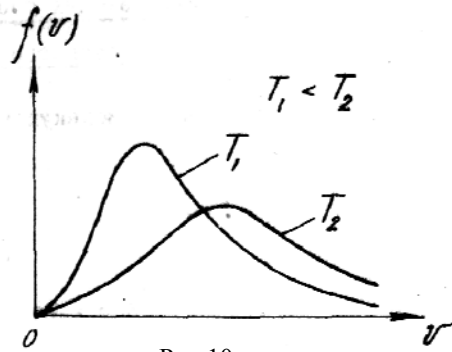


Рис.10

Как видно из рис.10, относительное число “медленных” молекул при повышении температуры уменьшается, а число “быстрых” возрастает.

11. При $T = 0$ функция распределения

для всех скоростей, кроме $v = 0$, тождественно равна нулю. Это очевидно, если в (59.4) подставить $T = 0$ и $v = 0$. Следовательно, при $T = 0$ все молекулы должны занять состояние с нулевой скоростью (энергией)

7 РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ ВЕЛИЧИН, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ СВОЙСТВА ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА

1. Абсолютное число молекул в единице объема газа, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, равно:

$$dn_v = n f(v) dv, \quad (7.1)$$

или после подстановки $f(v)$ в явном виде:

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (7.2)$$

Это соотношение называется *законом распределения молекул по модулю скоростей*.

2. От распределения молекул по скоростям нетрудно перейти к распределению молекул по энергиям поступательного движения. Для этого достаточно перейти к переменной E_k :

$$E_{\kappa} = \frac{mv^2}{2}; v = \left(\frac{2E_{\kappa}}{m}\right)^{\frac{1}{2}};$$

$$dv = v' dE_{\kappa} = \frac{1}{2} \left(\frac{2E_{\kappa}}{m}\right)^{-\frac{1}{2}} \frac{2}{m} dE_{\kappa} = \frac{1}{\sqrt{2mE_{\kappa}}} dE_{\kappa}.$$

Тогда:

$$dn_E = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m2E_{\kappa}}{2kTm}} \left(\frac{2E_{\kappa}}{m}\right) (2mE_{\kappa})^{-\frac{1}{2}} dE_{\kappa} =$$

$$= n \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} E_{\kappa}^{\frac{1}{2}} dE_{\kappa}. \quad (7.3)$$

Относительное число молекул, обладающих энергиями, заключенными в единичном интервале, взятом вблизи энергии E_{κ} , или, что тоже самое, вероятность того, что молекула обладает энергией, лежащей в этом интервале, выражается формулой:

$$f(E_{\kappa}) = \frac{dn_E}{ndE_{\kappa}} = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}} e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} E_{\kappa}^{\frac{1}{2}} = A_1 e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}} E_{\kappa}^{\frac{1}{2}}, \quad (7.4)$$

где $A_1 = \frac{2}{\sqrt{\pi(kT)^3}}.$

На рис. 11 изображена кривая распределения молекул по энергиям. Она похожа на кривую распределения по скоростям, так как форма определяется главным образом экспоненциальным множителем

$$e^{-\frac{E_{\kappa}}{kT}}$$

Обратим особое внимание на эту кривую. В последующем нам придется сравнивать ее с кривой распределения частиц по энергиям в квантовых системах.

3. Зная распределения молекул по скоростям и энергиям, можно найти целый ряд средних величин, характеризующих молекулы.

Найдем среднюю арифметическую скорость.

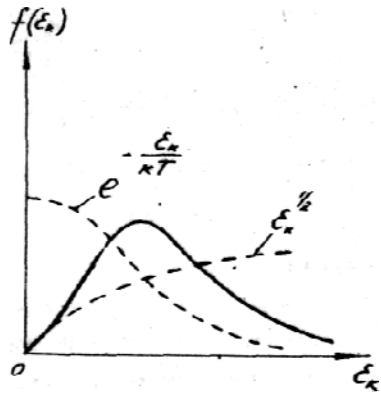


Рис.11

Разобьем весь интервал возможных скоростей 0 до ∞ на бесконечно малые интервалы $d\nu$. Пусть число молекул в единице объема, скорости которых лежат в пределах одного из таких интервалов, равно dn_ν . Так как “ширина” интервала бесконечно мала, можно считать, что все молекулы, принадлежащие этому интервалу, имеют одну и ту же скорость ν . Проинтегрировав слагаемые νdn_ν по ν от нуля до бесконечности и разделив

найденную сумму на полное число молекул n , найдем среднюю арифметическую скорость:

$$\bar{\nu} = \frac{\int_0^{\infty} \nu dn_\nu}{n} \quad (7.5)$$

По (7.2)
$$dn_\nu = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m\nu^2}{2kT}} \nu^2 d\nu.$$

Подставим это в подынтегральное выражение:

$$\bar{\nu} = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} e^{-\frac{m\nu^2}{2kT}} \nu^3 d\nu.$$

Получим:

$$\bar{\nu} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 1,13\nu_6. \quad (7.6)$$

Средняя арифметическая скорость на 13 % больше наиболее вероятной.

4. Среднее значение кинетической энергии поступательного

движения молекул:
$$\bar{E}_k = \frac{\int_0^{\infty} E_k dn_E}{n} \quad (7.7)$$

Подставив в это выражение dn_E по (7.3) и произведя интегрирование, найдем \bar{E}_k . Вычисления дают:

$$\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT \quad (7.8)$$

Средняя энергия молекулы пропорциональна абсолютной температуре газа и не зависит от природы газа.

5. Вводится также скорость, называемая *средней квадратичной*. Эта скорость характеризует энергию молекул. Она равна корню квадратному из среднего значения квадрата скоростей молекул:

$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

$\overline{v^2}$ можно найти, воспользовавшись выражением (7.8). Действительно,

$$\bar{E}_k = \frac{mv^2}{2} = \frac{3}{2} kT,$$

Отсюда
$$\bar{v}_{кв} = \sqrt{\frac{3kT}{\pi m}} = 1,22v_g. \quad (7.9)$$

Средняя квадратичная скорость на 22 % больше наиболее вероятной. Таким образом,

$$\bar{v}_{кв}^2 > \bar{v} > v_g.$$

6. Разработан ряд методов определения скоростей газовых молекул и экспериментальной проверки распределения Максвелла.

Опыт Штерна (1920). По оси двух коаксиальных цилиндров (рис.12) натягивается нагреваемая током платиновая нить.

Нить покрывается тонким слоем вещества, скорость молекул которого требуется определить (в опытах Штерна – серебро).

Внутренний цилиндр имеет узкую щель, параллельную нити.

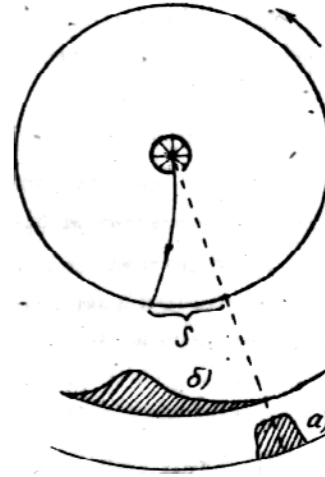


Рис.12

Прибор вакуумируется. Оба цилиндра приводятся во вращение с одной и той же угловой скоростью ω ; после опыта изучается след, оставляемый на внешнем цилиндре пучком испаряющихся из нити молекул (опыт проводится столь долго, что осадок становится заметным). Опыт показывает, что след получается размытым по краям, неодинаковым по толщине и смещенным по отношению к следу, получаемому в неподвижном приборе (профильные разрезы этих следов показаны на рис. 12: а) разрез следа, когда прибор неподвижен; б) когда прибор вращался).

Объяснение. За время, пока мо-

лекулы преодолевают зазор между цилиндрами, прибор успеваеет повернуться на некоторый угол. Так как разные молекулы затрачивают на преодоление этого зазора разное время (вследствие различия скоростей), то смещение их относительно поверхности внешнего цилиндра будет также разным: оно минимально для самых быстрых молекул и максимально для самых медленных. Прибор, таким образом, “сортирует” молекулы по скоростям. Если сравнить форму профиля следа с кривой распределения Максвелла, то нетрудно подметить их сходство.

Зная угловую скорость вращения цилиндров (ω), радиусы внешнего и внутреннего цилиндров (R и r), величину смещения (S), можно вычислить скорость тех молекул, которые имеют данное смещение.

Решая совместно два уравнения: $v = \frac{R-r}{t}$, $S = \omega R t$, где t –

время, затрачиваемое молекулой на преодоление расстояния между цилиндрами, получаем:

$$v = \frac{\omega R(R-r)}{S} \quad (7.10)$$

Опыт Эдриджа (1927).

На пути узкого молекулярного пучка устанавливаются два синхронно вращающихся диска. В дисках вырезаны радиальные щели, смещенные друг относительно друга на некоторый угол φ (рис.13),

Для того чтобы молекулы, имеющие скорость, близкую к U , могли пройти обе щели и попасть в ловушку A , диски должны вращаться со скоростью

$$\omega = \frac{\varphi}{t} = \frac{\varphi U}{l}$$

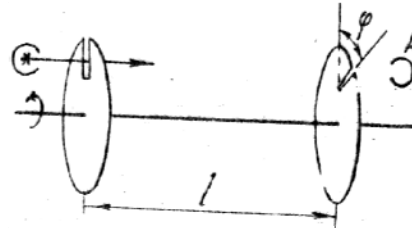


Рис.13

где l – расстояние между дисками. Измерив ω , φ и l , можно найти U . Число молекул в пучке, обладающих скоростями, близкими к данной, измеряется по толщине осадка в ловушке (это делается методом фотометрирования – определением прозрачности осадка).

Изменяя скорость вращения дисков, можно выделять из пучка молекулы, обладающие различными скоростями.

8 ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ В ОДНОРОДНОМ ПОЛЕ ТЯГОТЕНИЯ. БАРОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМУЛА ЛАПЛАСА

1. Распределение молекул идеального газа по скоростям определяется только температурой газа и не зависит от того, находится ли газ во внешнем силовом поле или нет. Распределение же молекул по координатам зависит от того, какие внешние силы действуют на газ.

2. Пусть идеальный газ находится в равновесном состоянии в однородном поле тяготения; пусть этим полем будет гравитационное поле Земли (как известно, вблизи поверхности Земли оно практически однородно).

Давление газа на данной высоте обусловлено весом вышележащих слоев газа. Выделим на высоте h цилиндрический слой газа толщиной dh и площадью основания S (рис. 14).

Давление на высоте h обозначим p , на высоте $h + dh$ — $p + dp$ ($p > p + dp$, так как вес столба, давящего на нижнее осно-

вание слоя, больше веса столба, давящего на верхнее основание слоя).

На выделенный слой действуют: сила тяжести $d\vec{P}$, силы \vec{F}_1 и \vec{F}_2 , обусловленные давлением газа на высотах $h + dh$ и h .

Так как слой находится в равновесии, векторная сумма этих сил равна нулю:

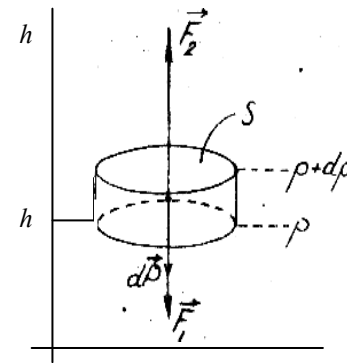


Рис.14

$$d\vec{P} + \vec{F}_1 + \vec{F}_2 = 0$$

В проекциях газа на ось h

$$-dP - F_1 + F_2 = 0$$

Численные значения сил $d\vec{P}$, \vec{F}_1 и \vec{F}_2 равны соответственно:

$$dP = dm g = \rho S dh g ;$$

$$F_1 = (p + dp) S ;$$

$$F_2 = p S , \text{ где } \rho \text{ — плотность газа.}$$

Подставив эти выражения в (8.2) и произведя сокращения, получим:

$$-\rho g dh - dp = 0 \quad \text{или} \quad dp = -\rho g dh . \quad (8.3)$$

Из уравнения состояния идеального газа (4.8) можно выразить плотность газа. Она равна:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} . \quad (8.4)$$

После подстановки (8.4) в (8.3) и разделения переменных p и h получим следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dh . \quad (8.5)$$

Решение этого уравнения, если считать, что T и g не зависят от вы-

соты h , имеет вид: $\ln p = -\frac{Mgh}{RT} + \ln C$

или после потенцирования:
$$p = Ce^{\frac{Mgh}{RT}} \quad (8.6)$$

Константу C найдем из дополнительных условий.

Обозначим давление на высоте $h = 0$ через p_0 . Подставив $h = 0$ и $p = p_0$ в формулу (8.6), получим $p_0 = C$.

Таким образом:
$$p = p_0 e^{\frac{Mgh}{RT}} \quad (8.7)$$

Давление идеального газа, находящегося в однородном поле тяготения в состоянии статистического равновесия, убывает с ростом h по экспоненциальному закону (рис.15). Формула (8.7) называется *барометрической*. Она получена П.Лапласом (Франция). Произведя замену $M = m_0 N_0$ и $R = k N_0$, где m_0 – масса одной молекулы, N_0 – число Авогадро; k – постоянная Больцмана, преобразуем показатель экспоненты:

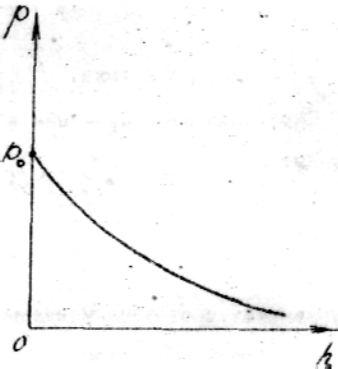


Рис.15

$$\frac{Mgh}{RT} = \frac{m_0 N_0 gh}{k N_0 T} = \frac{m_0 gh}{kT}$$

Барометрическая формула после этого приобретает вид:

$$p = p_0 e^{\frac{m_0 gh}{kT}} \quad (8.8)$$

$m_0 gh$ – потенциальная энергия молекулы на высоте h .

9 РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА ПО КООРДИНАТАМ В ПОТЕНЦИАЛЬНОМ ПОЛЕ СИЛ (РАСПРЕДЕЛЕНИЕ БОЛЬЦМАНА)

1. Распределение частиц газа по координатам характеризует распределение плотности газа ρ или, что то же самое, распределение концентрации частиц n .

2. Распределение частиц идеального газа по координатам в потенциальном поле сил после установления в газе статистического равновесия называется *распределением Больцмана*.

Для газа, находящегося в однородном поле тяготения, это распределение имеет вид:

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} \quad (9.1)$$

Уравнение (9.1) получается из барометрической формулы (8.8), если в последней произвести замену

$$p = nkT, \quad p_0 = n_0 kT,$$

где n и n_0 - соответственно концентрации молекул на высотах

h и $h = 0$.

3. Больцман показал, что распределение частиц равновесного идеального газа по координатам в любом другом *потенциальном* поле выражается формулой:

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n(x,y,z)}{kT}} \quad (9.2)$$

где $E_n(x, y, z)$ – потенциальная энергия частицы (необязательно молекулы) в точке с координатами x ; y , z ;

n – концентрация частиц в этой точке; n_0 – концентрация частиц в точке, где $E_n = 0$; T – температура газа.

Формула (9.2) показывает, что концентрация частиц максимальна там, где их потенциальная энергия минимальна. С увеличением потенциальной энергии концентрация частиц уменьшается по экспоненциальному закону.

4. Как следует из (9.2), отношение концентраций частиц в точках 1 и 2, где их потенциальная энергия имеет значения E_{n1} и E_{n2} , равно

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_{n2} - E_{n1}}{kT}} \quad (9.3)$$

Нетрудно показать, что это отношение равно отношению вероятностей того, что потенциальная энергия частицы принимает значения,

близкие к E_{n_2} и E_{n_1} (говорить о том, что энергия частиц принимает точно значения E_{n_2} и E_{n_1} при непрерывном изменении E_n , бессмысленно). Из формулы (9.3) следует, что если $E_{n_2} > E_{n_1}$, то $n_2 < n_1$, т. е. вероятность найти частицу в более высоком энергетическом состоянии меньше вероятности найти ее в более низком состоянии. Заметим, однако, что это справедливо только в случае, если система находится в состоянии устойчивого равновесия. В случае неравновесного состояния вполне возможно обратное.

5. Распределение частиц идеального газа (9.2) устанавливается в результате совместного действия теплового движения и потенциального поля.

Тепловое движение стремится разбросать частицы равномерно по всему пространству. Чем выше температура, тем эффективнее действие теплового движения. В пределе при $T \rightarrow \infty$ $n \rightarrow n_0$. Под действием сил поля частицы стремятся расположиться там, где их потенциальная энергия минимальна. Действие этой тенденции тем эффективнее, чем больше напряженность поля и чем ниже температура газа. В пределе при $T = 0$ (отсутствие теплового движения) $n = 0$, т. е. все частицы занимали бы состояние с минимальной (нулевой) потенциальной энергией (в случае поля тяготения Земли молекулы собрались бы на поверхности Земли).

6. Если в потенциальном поле находится смесь газов, то процентное содержание того или иного газа в разных местах будет неодинаковым. Это объясняется тем, что концентрация молекул разных газов изменяется от точки к точке поля по разным экспонентам.

7. Распределения молекул по скоростям и координатам можно объединить. Так как в равновесном состоянии распределение молекул по скоростям на любой высоте, в любом месте потенциального поля — максвелловское, вместо n в формуле (7.2)

$$dn_v = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_n}{kT}} v^2 dv$$

можно подставить

$$n = n_0 e^{-\frac{E_n}{kT}}.$$

Тогда число частиц в единице объема, скорости которых лежат в интервале от v до $v + dv$, а значения потенциальной энергии – в интервале от E_n до $E_n + dE_n$, будет равно

$$dn_{v,E_n} = 4\pi n_0 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{E_k + E_n}{kT}} v^2 dv \quad (9.4)$$

где $E_k + E_n = E$ – полная энергия одной частицы.

Соотношение (9.4) называется распределением *Максвелла-Больцмана*.

8. В заключение отметим, что применительно к земной атмосфере формулами (8.8), (9.1) следует пользоваться с некоторой осторожностью. Они нередко приводят к результатам, не соответствующим эксперименту. Так, основываясь на распределении Больцмана, можно ожидать, что процентный состав атмосферы по мере подъема вверх должен довольно быстро изменяться (относительное содержание более легких газов – водорода, азота – должно возрасть). Фактически это, однако, не подтверждается. Состав атмосферы вплоть до высот 20 - 25 км практически один и тот же (из-за интенсивного перемешивания конвекционными потоками). Общеизвестно также понижение температуры с высотой, чего не учитывают формулы (8.8) и (9.1). Не принимается во внимание и изменение с высотой величины g . Все это свидетельствует о том, что земная атмосфера не находится в состоянии статистического равновесия.

10 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА АВОГАДРО

1. Разработан ряд методов определения числа Авогадро. Один из них предложен Ж. Перреном (Франция). Метод Перрена основывается на предположении о том, что броуновские частицы (мельчайшие частицы вещества, взвешенные в жидкости) ведут себя подобно гигантским молекулам, поэтому к ним применимы выводы классической статистики, в частности распределение Больцмана (9.1).

Методом многократного центрифугирования готовится тончайшая эмульсия (в опытах Перрена размеры частиц были порядка десятых долей микрона). Эмульсия заливается в прозрачную кювету, и после установления равновесия рассматривается в короткофокусный

микроскоп с очень малой глубиной резкости (порядка 1 мк). Подсчитывается число частиц, попадающих в поле зрения микроскопа при различных положениях тубуса.

Пусть число частиц, попадающих в поле зрения, на высоте h_1 от

$$\text{дна кюветы равно} \quad \Delta N_1 = n_1 S \Delta h; \quad (10.1)$$

$$\text{на высоте } h_2: \quad \Delta N_2 = n_2 S \Delta h, \quad (10.2)$$

где n_1 и n_2 – концентрации частиц на высотах h_1 и h_2 ;

S – площадь поля зрения; Δh – глубина поля зрения.

Концентрации n_1 и n_2 равны соответственно:

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{P'h_1}{kT}},$$

$$n_2 = n_0 e^{-\frac{P'h_2}{kT}},$$

где n_0 – концентрация частиц на дне кюветы; P' – вес частицы с учетом поправки на выталкивающую силу Архимеда.

Найдем логарифм отношения $\frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}$, подставив вместо

n_1 , и n_2 соответствующие выражения:

$$\ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2} = \frac{P'(h_2 - h_1)}{kT} \quad (10.3)$$

Вес частицы в эмульсии численно равен разности силы тяжести mg и выталкивающей силы Архимеда, которая равна весу вытесненной жидкости:

$$P' = mg - \rho_{жс} g \frac{m}{\rho} = mg \left(1 - \frac{\rho_{жс}}{\rho} \right),$$

где m – масса частицы; $\rho_{жс}$ – плотность жидкости; ρ – плотность вещества частицы

Учтем также, что $k = \frac{R}{N_A}$.

Подставив выражения для P' и k в (63.3), получим формулу, по которой можно вычислить число Авогадро:

$$N_A = \frac{RT \ln \frac{\Delta N_1}{\Delta N_2}}{mg(1 - \frac{\rho_{жс}}{\rho})(h_2 - h_1)} \quad (10.4)$$

Размеры броуновских частиц определялись по методу Стокса – путем измерения скорости падения частиц в вязкой среде. Полученные Перреном значения числа Авогадро лежали в пределах от $6,5 \cdot 10^{23}$ до $7,2 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, что хорошо согласуется с данными, полученными другими методами.

11 ЧИСЛО СТОЛКНОВЕНИЙ И СРЕДНЯЯ ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА МОЛЕКУЛ ГАЗА

1. Молекулы газа, участвуя в хаотическом тепловом движении, непрерывно сталкиваются друг с другом и изменяют направление своего движения.

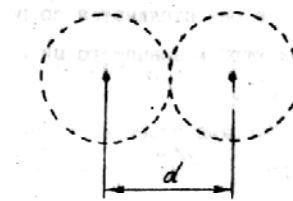


Рис.16

Наименьшее расстояние d , на которое сближаются при столкновении центры двух молекул, называется *эффективным диаметром* молекулы (рис.16).

Площадь круга радиусом d называется *эффективным сечением* молекулы: $\sigma = \pi d^2$.

За время между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется равномерно и прямолинейно, проходя при этом некоторый путь l , называемый длиной свободного пробега. Длина свободного пробега – случайная величина, подчиняющаяся вероятностному закону. Поэтому вводится понятие о средней длине свободного пробега $\bar{\lambda}$. Средняя длина свободного пробега – среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

За время между двумя последовательными столкновениями молекула газа движется равномерно и прямолинейно, проходя при этом некоторый путь l , называемый длиной свободного пробега. Длина свободного пробега – случайная величина, подчиняющаяся вероятностному закону. Поэтому вводится понятие о средней длине свободного пробега $\bar{\lambda}$. Средняя длина свободного пробега – среднее расстояние, проходимое молекулой между двумя последовательными столкновениями.

Средний путь, проходимый молекулой за единицу времени, численно равен средней арифметической скорости \bar{v} . Если среднее число столкновений, испытываемых молекулой за единицу времени, равно \bar{Z} , то средняя длина свободного пробега равна:

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{\bar{Z}} \quad (11.1)$$

Подсчитаем \bar{Z} , сделав следующие упрощающие предположения: а) молекулы – упругие шарики диаметром d ; б) все молекулы, кроме рассматриваемой, неподвижны, последняя движется со скоростью v .

Вследствие непрерывных столкновений рассматриваемая молекула движется по некоторой ломаной линии, при этом за единицу времени она столкнется со всеми молекулами, центры которых лежат внутри коленчатого цилиндра диаметром $2d$ и длиной \bar{v} (рис.17).

Умножив объем этого цилиндра $\pi d^2 \bar{v}$ на концентрацию молекул n , найдем \bar{Z} :

$$\bar{Z} = \pi d^2 n \bar{v} \quad (11.2)$$

Если учесть, что в движении участвуют все молекулы, то результат окажется в $\sqrt{2}$ больше:

$$\bar{Z} = \sqrt{2} \pi d^2 n \bar{v}. \quad (11.3)$$

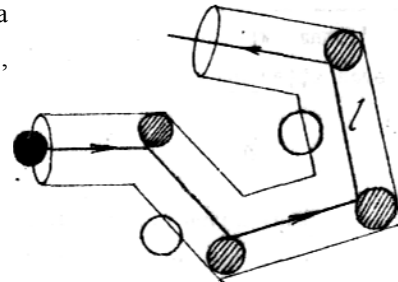


Рис.17

Подставив полученное выражение для \bar{Z} в (11.1), найдем $\bar{\lambda}$:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}. \quad (11.4)$$

Так как $n = \frac{p}{kT}$, то формулу (11.4) можно записать в виде:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 p}. \quad (11.5)$$

Проанализируем полученные соотношения. При изохорическом процессе $\frac{p}{T} = const$. Как будет доказано позднее, эффективный диаметр молекул с повышением температуры уменьшается. Следовательно, при изохорическом нагревании средняя длина свободного пробега увеличивается. Зависимость $\bar{\lambda}$ от T найдена Сёзерлендом:

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_{\infty} \frac{T}{T + C},$$

где C – константа Сёзерленда, имеющая разное значение для разных газов; $\bar{\lambda}_{\infty}$ – средняя длина свободного пробега при $T = \infty$; T – температура газа.

При изотермическом процессе $\frac{T}{d^2} = const$, следовательно,

$$\bar{\lambda} \sim \frac{T}{p}.$$

При уменьшении давления средняя длина свободного пробега увеличивается. Так, при нормальных условиях ($p = 10^5 \text{ н/м}^2, T = 273^\circ \text{ К}$) и при $d \approx 10^{-10} \text{ м}$

$$\bar{\lambda} \approx 10^{-6} \text{ м}$$

(\bar{Z} при этих условиях порядка 10^9 сек^{-1});

при $p = 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.} = 0,133 \text{ Н/м}^2$

$$\bar{\lambda} = 10 \text{ см}.$$

При некотором давлении средняя длина свободного пробега может оказаться равной или даже больше линейных размеров сосуда. Область давлений, при которых длина свободного пробега равна или превышает размеры сосуда, в котором находится газ, характеризует состояние газа, называемое *вакуумом*.

В состоянии вакуума между молекулами газа практически отсутствуют столкновения, хотя концентрация молекул при этом еще весьма велика (при $p = 10^{-3} \text{ мм.рт.ст.}, n \approx 10^{19} \text{ м}^{-3}$).

В состоянии вакуума ряд свойств газа претерпевает изменения. Так, в разреженном газе отсутствует конвекция, внутреннее трение, изменяется характер теплопроводности и т.д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савельев И. В. Курс общей физики.. - М.: Наука,1989. Т.1
Зисман Г. А., Тодес О. М. Курс общей физики. – М.:Наука,1971. Т.1.
Детлаф А. А., Яворский Б. М. Курс физики – М.: Высш.шк.,1989.Т.1

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Статистический и термодинамический методы изучения макроскопических систем.....	3
2 Параметры состояния макроскопической системы.....	5
ОСНОВНОЕ УРАВНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ИДЕАЛЬНОГО ГАЗА И СЛЕДСТВИЯ ИЗ НЕГО.....	8
3 Идеальный газ-простейшая статистическая система. Основное уравнение молекулярно-кинетической теории идеального газа для давления (уравнение Клаузиуса).....	8
4 Уравнение состояния идеального газа. Газовые законы как следствие основного уравнения молекулярно-кинетической теории..	13
ЭЛЕМЕНТЫ КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ МАКСЕЛЛА-БОЛЬЦМАНА.....	18
5 Некоторые понятия теории вероятностей. Случайные события и статистический закон.....	18
6 Распределение молекул идеального газа по скоростям и энергиям (закон распределения Максвелла).....	23
7 Расчет некоторых величин, характеризующих свойства идеального газа.....	28
8 Идеальный газ в однородном поле тяготения. Барометрическая формула Лапласа.....	33
9 Распределение частиц идеального газа по координатам в потенциальном поле сил (распределение Больцмана).....	35
10 Экспериментальное определение числа Авогадро.....	38
11 Число столкновений и средняя длина свободного пробега молекул газа.....	40
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	43

Учебное издание

ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

ГАЗОВЫЕ ЗАКОНЫ, ЭЛЕМЕНТЫ
КЛАССИЧЕСКОЙ СТАТИСТИКИ

Конспект лекций

Автор-составитель
БАРСУКОВ Владимир Иванович

Подписано к печати 18.04.2006

Формат 60x84/16 Бумага офсетная. Печать офсетная

Гарнитура Times New Roman. Объем 2,8 усл. печ. л.; 2,1 уч. изд.

Тираж 50 экз.

Отпечатано с готового оригинал-макета

ООО «Полиграф-сервис»



ФИЗИКА

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

• Тамбов 2006 •